PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08J 9/10 // A61L 15/00, C08F 220/06, C09K 17/00 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 95/17455

A1

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

29. Juni 1995 (29.06.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/04221

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. December 1994 (19.12.94)

•

(30). Prioritätsdaten:

P 43 44 224.2

23. December 1993 (23.12.93) DE

or (Six alla Partinimumaretanten guesar IIS): CHEMIS.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CHEMIS-CHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bakerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHMELIR, Miroslav [DE/DE]; Grönkesdyk 36, D-47803 Krefeld (DE).

(74) Anwalt: KLÖPSCH, Geraid; An Groß St. Martin 6, D-50667 Köln (DE). Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CZ, JP, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR,

(54) Title: CROSS-LINKED POLYMERS WITH A POROUS STRUCTURE

(54) Bezeichnung: VERNETZTE SYNTHETISCHE POLYMERISATE MIT PORÖSER STRUKTUR

(57) Abstract

The invention relates to cross-linked synthetic polymers based on acrylic acid and its derivatives with a high absorbency and improved absorbency rate for water, aqueous solutions and bodily fluids, a process for their production by radical polymerisation in conditions leading to polymers having a porous structure and a particle density depending on the degree of swelling so that the polymer particles can float in water or aqueous fluids and the use of these polymers for the absorption and/or retention of water and the transfer of water and/or an active agent solution to a surrounding medium. The porous structure of the polymer is formed by nitrogen dispersed in it. At least one azo compound with a half exchange time of at least 10 hours at a temperature of 30 to 120 °C is added to the aqueous monomer solution as a polymerisation initiator and foaming agent.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft vernetzte synthetische Polymerisate auf Basis der Acrylsäure und ihrer Derivate mit hohem Aufnahmevermögen und verbesserter Aufnahmegeschwindigkeit für Wasser, wäßrige Lösungen und Körperflüssigkeiten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch radikalische Polymerisation unter solchen Bedingungen, die zu Polymerisaten führen, die eine poröse Struktur und eine vom Quellungsgrad abhängige Partikeldichte aufweisen, so daß die Polymerpartikel in Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten schwimmfähig sind sowie die Verwendung dieser Polymerisate zur Absorption und/oder Retention von Wasser und zur Abgabe von Wasser und/oder einer Wirkstofflösung an ein umgebendes Medium. Die poröse Struktur der Polymerisate wird durch im Polymerisat dispergierten Stickstoff gebildet, wobei der wäßrigen Monomerlösung als Polymerisationsinitiator und Treibmittel wenigstens eine Azoverbindung zugesetzt wird, die eine Halbwertszeit von wenigstens 10 Stunden bei einer Temperatur von 30 bis 120 °C besitzt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Mahreianien
ВВ	Barbados	· GE			
BE			Georgien	NE	Niger
	Belgien	. GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungara	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IB	Irland	PL .	Polen
BR	Brasilien	IT	Indien	PT .	Portugal
BY	Belarus	, JP	Japan	RO	Rumanien
CA	Kanada	KR	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP .	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden :
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenian
Cī	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakci
CM	Kameron	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lunka	TD	Tschad
C8	Tachechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV .	Lettland .	TJ	Tadachikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldan	UA ·	Ukraine
RS ·	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	· VN	Vietnam

WO 95/17455 PCT/EP94/04221

VERNETZTE SYNTHETISCHE POLYMERISATE MIT POROSER STRUKTUR

Die Erfindung betrifft vernetzte synthetische Polymerisate auf Basis der Acrylsäure und ihrer Derivate mit hohem Aufnahmevermögen und verbesserter Aufnahmegeschwindigkeit für Wasser, wäßrige Lösungen und Körperflüssigkeiten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch radikalische Polymerisation unter solchen Bedingungen, die zu Polymerisaten führen, die eine poröse Struktur und eine vom Quellungsgrad abhängige Partikeldichte aufweisen, so daß die Polymerpartikel in Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten schwimmfähig sind sowie die Verwendung dieser Polymerisate zur Absorption und/oder Retention von Wasser oder wäßrige Lösungen und zur Abgabe von Wasser und/oder einer Wirkstofflösung an ein umgebendes Medium.

Verschiedene synthetische Polymerisate, die ein Absorptionsvermögen für Wasser und Körperflüssigkeiten aufweisen, sind in zahlreichen Patenten beschrieben: z.B. vernetzte Polymere und Copolymere auf Acryl- oder Methacrylsäurebasis (US 4 018 951, US 4 066 583, US 4 062 817, US 4 066 583, DE-OS 26 13 135, DE-OS 27 12 043, DE-OS 28 13 634) oder Acrylamidopropansulfonsäurecopolymerisate (DE-PS 31 24 008). Diese Absorptionsmittel sind praktisch wasserunlöslich und absorbieren im Gleichgewicht mit wäßrigen Flüssigkeiten das Vielfache ihres Gewichts an Wasser, Urin oder anderen wäßrigen Lösungen. Neben einem hohen Flüssigkeitsaufnahmevermögen werden auch weitere Eigenschaften der synthetischen Absorptionsmittel, wie z.B. niedriger Restmonomergehalt, niedriger Anteil an wasserlöslichen Anteilen und hohe Gelfestigkeit der gequollenen Polymerpartikel in einigen Patentschriften angegeben.

In US 4 529 739 und US 4 649 164 sind Polymerisate mit poröser Struktur auf der Basis von Methacrylsäure beschrieben, die aus Ethylacrylat/Methacrylsäure-Copolymerisat-Latices durch Zugabe von Verbindungen, die Kohlendioxid abspalten können, wie z.B. Natriumhydrogencarbonat, erhalten wurden. Im österreichischen Patent AT 391 321 B werden vernetzte, poröse Acrylpolymere, hergestellt durch Zusatz eines stickstoffhaltigen Treibmittels zur Monomerlösung, beschrieben. Nach diesem Verfahren wird zu Acrylsäure, die zu 60 - 100 % mit NaOH, KOH oder NH₃ neutralisiert ist, vor oder nach der Polymerisation ein N-haltiges Treibmittel gegeben, das sich während der Trocknung bei 80 bis 250°C zu Ammoniak und Kohlendioxid zersetzt, wobei die zugesetzte Menge

einer Erhöhung des Neutralisationsgrades auf 102 bis 140 % entspricht. Als Treibmittel werden Ammoniumsalze von anorganischen oder organischen Säuren und Harnstoff genannt, wobei Ammoniumcarbonat bevorzugt wird. Weiterhin werden auch in US 5 118 719 Ammonium- und Alkalicarbonate als Treibmittel beschrieben, die zur Monomerlösung vor der Polymerisation zugesetzt werden. Durch den Carbonatzerfall während der Polymerisation entsteht Kohlendioxid und bewirkt dann im Hydrogel die Bildung einer "mikrocellularen Struktur", womit die verbesserte Aufnahmegeschwindigkeit für Flüssigkeiten beim Endprodukt erklärt werden kann.

Die Verwendung von Alkali- bzw. Ammoniumcarbonaten vor oder während der Polymerisation von organischen Säuren gemäß den US 4 529 739, US 4 649 164 und US 5 118 719 führt zur Bildung des Kohlendioxids während der Neutralisation der Monomerlösung. Wegen der begrenzten Löslichkeit von CO2 in der Monomerlösung und in der Polymergelmasse können nur relativ kleine Mengen von CO₂ in das Polymerisat während der Polymerisation oder Trocknung eingebaut werden. Auch die zweite Variante gemäß der AT 391 321 B, die Zugabe des Treibmittels zum Polymerisatgel vor der Trocknung, bringt nicht den gewünschten Effekt, bedingt durch die oberflächliche Wirkung der Nachbehandlung und diese Methode ist mit dem Nachteil verbunden, die zusätzliche Wassermenge bei der Trocknung zu entfernen. Eine übermäßige Verwendung von Ammoniak führt ebenfalls nicht zu stark porösen Strukturen im geguollenen Gelzustand, da Ammoniak in Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten gut löslich ist, so daß es während des Quellvorganges gelöst wird und die poröse Struktur der Hydrogelpartikel weitgehend verschwindet. Weiterhin wird der pH-Wert des Endprodukts durch den Ammoniak- oder Carbonatzusatz weit über 7 erhöht, wodurch die Anwendung der Produkte stark eingeschränkt ist.

In der WO 88/09801 wird, ausgehend von einem wasserlöslichen Polymerisat auf Acrylsäure-Basis, die Herstellung eines vernetzten aufgeschäumten Ethylacrylat/Acrylsäure-Copolymerisats mit einer spezifischen Dichte von 0,20 g/cm³ beschrieben. Das Endprodukt wurde in wässriger Lösung hergestellt, wobei eine nachträgliche Vernetzung und Aufschäumung unter Zusatz eines Vernetzers und eines Treibmittels, z.B. Natriumhydrogencarbonat, p-Toluc sulfonylhydrazin oder Azocarbonamid, in einem Verfahrenschritt durchgeführt werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Notwendigkeit, in einer wässrigen Lösung arbeiten zu müssen, wobei zur Handhabung des Copolymerisats die Konzentration wegen der hohen Viskosität, beispielsweise auf 18 Gew.% begrenzt wird. Weiterhin ist es erforderlich, große Treibmittelmengen, beispielsweise 27 Gew.% bezogen auf das Copolymerisat, zu verwenden.

Wie aus AT 391 321 B bekannt ist, werden üblicherweise Azoverbindungen in sehr geringer Menge, beispielsweise zu 0,056 Gew.% bezogen auf das Monomere als Polymerisations-Initiatoren benutzt, wobei durch Verwendung höherer Konzentrationen solcher Radikalbildner der Überschuß an freien Radikalen zu Polymerisaten mit geringerer Molmasse und zu Produkten mit unzureichenden Absorbereigenschaften führt.

Die bekannten Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden Polymerisate zeichnen sich weiterhin dadurch aus, daß sie beim Einbringen in Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten im ungequollenem Zustand und nach Flüssigkeitsaufnahme nicht auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmfähig sind, sofern sie nicht Hilfsmittel, wie Korkmehl, wie in EP 0 285 404 B1 beschrieben, enthalten.

Es bestand daher die Aufgabe, unter Vermeidung der genannten Nachteile Absorptionsmittel mit poröser Struktur, guten Absorptionseigenschaften, wie insbesondere verbesserter Aufnahmegeschwindigkeit sowie mit niedriger durchschnittlicher Gesamtdichte der einzelnen Partikel zu erhalten, so daß die Polymerpartikel insbesondere im aufgequollenen Zustand auf der Wasseroberfläche schwimmfähig sind.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß wasserquelibare, vernetzte, partikelförmige Polymerisate mit poröser Struktur und hoher Aufnahmegeschwindigkeit für
Wasser und wäßrige Flüssigkeiten und einer Dichte unter 1,0 g/cm³ im gequollenen Zustand durch radikalische Polymerisation in wäßriger Lösung unter Verwendung mindestens einer Azoverbindung gleichzeitig als Polymerisationsinitiator und Treibmittel in höheren Konzentration hergestellt werden können. Als geeignete Azoverbindungen können
solche verwendet werden, die eine Halbwertszeit von 10 Stunden oder darüber, bei einer
Temperatur im Bereich von 30 bis 120°C, vorzugsweise im Temperaturbereich von 60
bis 120°C haben. Die Azoverbindungen werden der Monomerenlösung vor der Polymerisation zugesetzt. Es werden folgende Azoverbindungen vorzugsweise verwendet

- 1. Azonitril-Verbindungen:
- 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril),
- 2,2'-Azobis(2-cyclopropylpropionitril),
- 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril),
- 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril),
- 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril),
- 1.1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril),

- 1-[(1-Cyano-1-methylethyl)azo]formamid (2-(Carbamoylazo)isobutyronitril) und
- 2-Phenylazo-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril.
- 2. Azoamidin-Verbindungen:
- 2,2'-Azobis(2-methyl-N-phenylpropionamidin) dihydrochlorid,
- 2,2'-Azobis[N-(4-chlorophenyl)-2-methylpropionamidin] dihydrochlorid,
- 2,2'-Azobis[N-(4-hydroxyphenyl)-2-methylpropionamidin] dihydrochlorid,
- 2,2'-Azobis[N-(4-aminophenyl)-2-methylpropionamidin] tetrahydrochlorid,
- 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(phenylmethyl)-propionamidin] dihydrochlorid,
- 2,2'-Azobis[2-methyl-N-2-propenylpropionamidin] dihydrochlorid,
- 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin) dihydrochlorid und
- 2,2'-Azobis[N-(2-hydroxyethyl)-2-methyl-propionamidin] dihydrochlorid.
- 3. Cyklische Azoamidin-Verbindungen:
- 2,2'-Azobis[2-(5-methyl-2-imidazolin-2-yl)propan] dihydrochlorid,
- 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] dihydrochlorid,
- 2,2'-Azobis[2-(4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-2-yl)propan] dihydrochlorid,
- 2,2'-Azobis[2-(3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)propan] dihydrochlorid,
- 2,2'-Azobis[2-(5-hydroxy-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)propan] dihydrochlorid,
- 2,2'-Azobis{2-[1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolin-2-yl]propan} dihydrochlorid und
- 2.2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan].
- 4. Azoamid-Verbindungen:
- 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid},
- 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamid},
- 2.2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid] und
- 2,2'-Azobis(2-methylpropionamid) dihydrat.
- 5. Alkylazo- und andere Azoverbindungen:
- 2,2'-Azobis(2,4,4-trimethylpentan),
- 2,2'-Azobis(2-methylpropan),

Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionat),

- 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) und
- 2,2'-Azobis[hydroxymethyl)propionitril].

Als Monomere werden vor allem Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidomethyl-propansulfonsaure, die Salze dieser Sauren, insbesondere die Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze sowie Acrylamid und Methacrylamid verwendet. Die vorstehenden Monomeren können allein zur Herstellung von Homopolymerisaten oder untereinander gemischt zur Herstellung von Copolymerisaten verwendet werden. Die genannten Monomeren können auch zur Herstellung von Copolymerisaten mit weiteren wasserlöslichen Monomeren wie wasserlöslichen, polymerisationsfähigen Säuren, bevorzugt Malein-Fumar-, Itacon- oder Vinylsulfonsäure oder den Salzen dieser Säuren eingesetzt werden. Weiter verwendbare Monomere sind Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylpyridin, Vinylacetat, ferner hydroxygruppenhaltige Ester polymerisationsfähiger Säuren, insbesondere die Hydroxyethyl- und Hydroxypropylester der Acryl- und der Methacrylsäure sowie aminogruppenhaltige und ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide polymerisationsfähiger Säuren wie die Dialkylaminoester, insbesondere die Dimethyl- und die Diethylaminoalkylester der Acryl- und der Methacrylsäure, sowie die Trimethyl- und Trimethylammoniumalkylester sowie die entsprechenden Amide. In geringen Mengen können zusätzlich wasserunlösliche Monomere mit den vorstehenden Monomeren copolymerisiert werden, so beispielsweise Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit C₁-C₁₀-Alkoholen, Styrol und alkylierte Styrole. Im allgemeinen liegt der Anteil an den wasserlöslichen Monomeren bei 80 bis 100 Gew.%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Die wasserunlöslichen (hydrophoben) Monomeren machen in der Regel 0 bis 20 Gew.% der Monomeren aus. Die Polymerisation kann auch vollständig oder teilweise als Pfropfpolymerisation in Gegenwart anderer Polymersubstanzen, wie Oligo- und Polysacchariden, oder Polyvinylalkohol durchgeführt werden.

Die genannten Azoverbindungen können unter Ausnutzung der unterschiedlichen Zersetzungseigenschaften auch in Kombination eingesetzt werden. Die Konzentration des Treibmittelzusatzes in der Monomerenlösung beträgt 0,1 bis 5,0 Gew. %, vorzugsweise 0,2 bis 2,0 Gew.%.

Die wasserabsorbierenden polymeren Absorptionsmittel werden meistens unter Verwendung mindestens eines vernetzenden Monomeren erhalten. Als vernetzende Monomere werden Verbindungen verwendet, die mindestens 2 oder mehr funktionelle Gruppen, z.B. Doppelbindungen oder Epoxigruppen enthalten und in der Lage sind, sich während der Polymerisation in die wachsenden Polymerketten einzubauen. Damit entstehen im Polymerisat während der Polymerisation oder einer nachfolgenden Reaktion der funktionellen Gruppen an verschiedenen Stellen im Polymerisat Vernetzungspunkte, die die einzelnen Polymerketten verknüpfen und bewirken, daß die Polymerpartikel in einer Flüssigkeit

- 6 -

quellen können aber sich nicht darin auflösen. Durch die chemische Struktur des Vernetzers, die Anzahl der Vernetzungsstellen, aber auch durch ihre Verteilung in den Polymerketten werden die Eigenschaften des vernetzten Polymeren bestimmt. Als vernetzende Monomer seien bi- oder mehrfunktionelle Monomere, z.B. Amide wie das Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid oder Ethylenbisacrylamid, ferner Ester von Polyolen, wie Diacrylate oder Triacrylate z.B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycerintriglycidylether, ferner Vinylmethacrylat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxiethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure, ferner vernetzungsfähige Monomere, wie die N-Methylolverbindungen von Amiden wie dem Methacrylamid bzw. Acrylamid und die davon abgeleiteten Äther. Der Anteil an den vernetzenden Comonomeren liegt bei 0,01 bis 10 Gew.%, bevorzugt bei 0,10 bis 2,0 Gew.%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Bei optimalem Einbau des Vernetzers in das Polymerisat entstehen vernetzte Polymerisate, in denen Vernetzungsstellen gleichmäßig verteilt sind, so daß kaum nichtvernetzte Regionen oder gar unvernetzte, d.h. wasserlösliche, niedermolekulare Anteile im Polymerisat vorhanden sind. Eine geeignete Konzentration und gleichmäßige Verteilung der Vernetzungsstellen im Polymerisat führt zu einem Produkt, das ein optimales Rückhaltevermögen für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, sowie eine optimale Geifestigkeit im geguollenen Zustand aufweist.

Die Polymerisation kann mit einem Redox-Katalysatorsystem als Initiator oder durch Photopolymerisation gestartet werden. Das Redox-Katalysatorsystem besteht üblicherweise aus zwei Komponenten, einer anorganischen oder organischen peroxidhaltigen Verbindung und einer reduzierenden Komponente, wie z.B. Sulfit, Hydrosulfit, Thiosuifat, Sulfinsäure, Ascorbinsäure und ihre Salze, Kupfer-, Eisen(II)- oder Mangansalze, Als anorganische Peroxidverbindungen können die Alkalimetall- oder Ammoniumperoxide. wie z.B. Kaliumperoxidisulfat, Wasserstoffperoxid oder Peroximono- bzw. -diphosphorsäure und ihre Salze oder organische Peroxide, wie z.B. Benzoylperoxid, Butylhydroperoxid verwendet werden. Zusätzlich zu dem üblicherweise aus zwei Komponenten bestehenden ersten Initiatorsystem können eine oder mehrere Azoverbindungen als Initiator und Treibmittel verwendet werden. Für die Photopolymerisation, die durch UV-haltiges Licht initiiert werden kann, werden sog. Photoinitiatoren wie z.B. Benzoin oder Benzoinderivate, wie Benzoinether, Benzil, Benzilketal und andere Derivate, Acryldiazoniumsalze, oder Acetophenonderivate verwendet. Auch hierbei können die verwendeten Treibmittel als Initiatoren dienen, wobei dann die Dosierung der UV-Lichtmenge für die Polymerisation maßgeblich ist. Die Mengen der peroxidhaltigen Komponente und der reduzierenden Komponente liegen im Bereich von 0,0005 bis 0,5 Gew.%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1 Gew.% bez. auf die Monomerlösung. Die Menge der Photoinitiatoren, die keine Azoverbindungen sind, liegen im Bereich von 0,001 bis 0,1 Gew.%, bevorzugt von 0,002 bis 0,05 Gew.% bez. auf die Monomerlösung.

Die Polymerisation kann nach den bekannten Verfahrensweisen in Lösung oder in Suspension, bevorzugt jedoch in wäßriger Lösung diskontinuierlich in einem Polymerisationsgefäß oder kontinuierlich auf einem endlosen Band, z.B. entsprechend DE-PS 35 44 770, durchgeführt werden. Bei einem praktisch adiabatischen Verlauf der Polymerisation entsteht bei entsprechender Anfangskonzentration von 15 bis 50 Gew.% der Monomeren, bezogen auf die Monomerenlösung, ein wäßriges Polymergel. Durch die Wahl der Anfangsmonomerkonzentration und einer niedrigen Starttemperatur im Temperaturbereich von 0 bis 50°C, bevorzugt von 10 bis 25°C, kann die Polymerisation so geführt werden, daß die Maximaltemperatur im entstehenden wäßrigen Polymergel im Bereich von 100 - 130°C, bevorzugt von 110 - 120°C, liegt. Die Polymerisation kann bei einem normalen oder erhöhten Druck, bevorzugt aber bei normalem Druck durchgeführt werden.

In der Endphase der Polymerisation hat das entstehende Polymergel eine solche Konsistenz mit ausreichender Festigkeit, um den in dieser Herstellungsphase bei der teilweisen Zersetzung des Initiators und Treibmittels entstehenden Stickstoff feinverteilt als separate Gasbläschen bei erhöhten Temperaturen von beispielsweise 100 bis 120°C, mit relativ kleinem Volumen und gegebenenfalls unter erhöhtem Druck eingeschlossen zu halten.

Das hergestellte Polymergel wird nach beendeter Polymerisation zerkleinert und bei Temperaturen von 100 bis 240°C, bevorzugt bei 120 bis 180°C getrocknet. Während der Trocknung zersetzt sich bei diesen Temperaturen der im Überschuß vorhandene und während der Polymerisation nicht zersetzte Anteil der Azoverbindung. Der freiwerdende Stickstoff wird ebenfalls in Form sehr kleiner Mikrobläschen im trockenen Polymerisat eingeschlossen und verbleibt dort. Hierbei bildet sich ein Polymerisat mit sehr poröser Struktur, dessen mittlere Gesamtdichte, der nach der Mahlung erhaltenen Polymerpartikel, unterhalb der Dichte des Polymerisats selbst liegt. Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Polymerisate zusammen mit Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten vergrößern sich während des Quellvorgangs die feinverteilten Gasvolumina, wobei im Gleichgewichtszustand ein gequollenes Hydrogel mit verringerter Gelfestigkeit entsteht. Gleichzeitig vermindert sich die mittlere Gesamtdichte der gequollenen Partikel kontinuierlich in Abhängigkeit vom Quellungsgrad, bis ein Wert kleiner als 1,0 g/cm³ erreicht wird. Die Polymerisatpartikel, die im festen, trockenen Zustand zunächst schwerer als

Wasser waren, steigen dabei auf und schwimmen im gequollenem Zustand auf der Wasser- bzw. Flüssigkeitsoberfläche.

Neben der Verwendung als flüssigkeitsabsorbierende Komponente mit erhöhter Absorptionsgeschwindigkeit in Hygieneprodukten lassen sich die erfindungsgemäßen Polymerisate auch vorteilhaft für folgende Zwecke nutzbar machen:

- 1) Die Polymerisate können zu einer gesteuerten und gezielten Abgabe von in das Polymerisat nachträglich, beispielsweise durch Absorption eingebundenen, oder bereits von im Polymerisat enthaltenen weiteren Substanzen an andere Körper, z.B. zum Dosieren von Arzneimitteln, Nährstoffen, Insektiziden und Herbiziden in wäßrigem Medium, bevorzugt in größeren Wasserbehältern, Wasserbecken oder auf großen Wasserflächen, wie in Binnengewässern oder im Meer verwendet werden, beispielsweise auch zur Abgabe von Nährstoffen an Wasserpflanzen, oder an Nährböden zur Kultivierung von Pflanzen. Die sowohl in Süßwasser als auch in Meerwasser schwimmfähigen Polymerisate können gezielt zur Insektenbekämpfung, z.B. gegen Mückenlarven, oder zur Herbizid-Verteilung, bevorzugt auf größeren Wasserflächen eingesetzt werden, wobei die Verteilung der im Polymeriat enthaltenen Wirksubstanzen vorteilhafterweise vor allem auf der Wasseroberfläche erfolgt.
- 2) Im begrenztem Maße können diese Polymerisate wegen ihrer großen Oberfläche auch zur Aufnahme und/oder Zurückhaltung von im Wasser gelösten oder dispergierten Substanzen, auch von nur teilweise wasserlöslichen oder sogar wasserunlöslichen Substanzen, die sich schwimmend auf der Wasseroberfläche befinden, benutzt werden.
- 3) Die Polymerisate können zur Herstellung solcher Absorptionsmaterialien verwendet werden, bei denen eine Trennung der erfindungsgemäßen Polymerisate von anderen nichtschwimmfähigen Materialien (wie z.B. Cellulose, Kunststoffe, Erde, Ton usw.) auf Grund des Unterschieds im spezifischen Gewicht der Polymerisate im aufgequollenen Zustand, z.B. beim Recycling, erfolgen soll.

Als Substanzen, die in das erfindungsgemäße Polymerisat eingearbeitet werden können, kommen in Frage z.B. Nährstoffe für Pflanzen, Herbizide, Fungizide, verschiedene Insektizidmittel, Desinfektionsmittel, Arzneimittel, antibakterielle Mittel, Riechstoffe zur Parfümierung, sowie andere z.B. in der DE 40 29 591 A1 genannnte Substanzen. Die Einbindung der Wirkstoffe in das Polymerisat kann durch Zusatz dieser Stoffe direkt zur Monomerenlösung erfolgen, wenn der Polymerisationsverlauf dadurch nicht gestört

wird. Sofern diese Substanzen die Polymerisation beeinflussen, kann ihre Einbindung während oder nach beendeter Polymerisation durch ihre Einarbeitung in das bereits erhaltene Polymergel erfolgen, wie es z.B. in DE 40 29 591 A1, DE 40 29 592 A1 oder DE 40 29 593 A1 beschrieben ist. Zusätzlich können auch Stoffe, deren Dichte niedriger als 1,0 g/cm³ ist, wie z.B. gemahlene Schaumstoffe auf Kunststoff-, bzw. Naturbasis, oder Korkmehl, in dieser Weise eingearbeitet werden. Für eine gesteuerte Abgabe der im Polymerisat enthaltenen Wirkstoffe ist es vorteilhaft, wenn die eingearbeiteten Substanzen wasserlöslich sind. Andererseits, besonders wenn eine langsame Abgabe der Wirkstoffe an andere Körper erfolgen soll, können auch wasserunlösliche oder nur teilweise wasserlösliche Substanzen verwendet werden. Eine gute Dispergierbarkeit der Wirkstoffe in Wasser kann für deren erfindungsgemäße Verwendung auch ausreichend sein.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst in 500 g Wasser 0,9 g Methylenbisacrylamid und 192 g Acrylamid gelöst und mit 84 g Acrylsäure vermischt. Danach wurde die Monomerlösung mit 102 g Kalilauge (45 %ig) neutralisiert, auf 10°C gekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe der Katalysatorlösungen (1,6 g Natriumperoxidisulfat, 0,2 g Wasserstoffperoxid (35 %ig) und 0,01 g Ascorbinsäure) und 10 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid als Treibmittel wurde die Polymerisation gestartet. Eine gute Durchmischung der Katalysatorlösungen mit der Monomerlösung ist eine Voraussetzung für eine homogene Polymerisation im ganzen Polymerblock. Die Maximaltemperatur von 100°C (in einem gut isolierten Polymerisationsgefäß) wurde innerhalb von 10 Minuten erreicht. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymergel zerkleinert, bei 120°C getrocknet und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Kaliumacrylat/Acrylamid-Copolymerisat mit poröser Struktur, die durch die eingeschlossenen Stickstoffbläschen erreicht wurde.

Die abgesiebte Kornfraktion 1000 bis 2000 μm wurde für weitere Untersuchungen verwendet:

die mittlere Partikeldichte (getrocknet): 1,30 g/cm³

die mittlere Partikeldichte (gequollen): 0,96 g/cm³

Schwimmfähigkeit in Leitungswasser: 100% Partikel nach 1 h

100% Partikel nach 120 h

Schwimmfähigkeit in 0,9 %iger NaCl-Lösung: 100 % Partikel nach 1 h

Schwimmfähigkeit in Meerwasser:

100 % Partikel nach 120 h

100 % Partikel nach 1 h

100 % Partikel nach 24 h

32 % Partikel nach 120 h

Das Aufnahmevermögen betrug 140 ml/g an Leitungswasser, 110 ml/g an 0,9 %iger NaCl-Lösung und 75 ml/g an Meerwasser.

Die mittlere Partikeldichte wurde pyknometrisch ermittelt. Die Partikeldichte der gequollenen Partikel, die vom Quellungsgrad abhängig ist, wurde nach 1 Stunde Quellzeit bestimmt.

Beispiel 2

Unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 wurde die Polymerisation mit 20 g Treibmittel 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid durchgeführt. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymergel zerkleinert, bei 120°C getrocknet und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Kaliumacrylat/Acrylamid-Copolymerisat mit poröser Struktur und eingeschlossenen Stickstoffbläschen.

Die abgesiebte Kornfraktion 1000 bis 2000 μm wurde für weitere Untersuchungen verwendet:

die mittlere Partikeldichte (getrocknet): 1,25 g/cm³

die mittlere Partikeldichte (gequollen): 0,95 g/cm³

Schwimmfähigkeit in Leitungswasser: 100% Partikel nach 1 h

100% Partikel nach 120 h

Schwimmfähigkeit in 0,9 %iger NaCl-Lösung: 100 % Partikel nach 1 h

100 % Partikel nach 120 h

Schwimmfähigkeit in Meerwasser: 100 % Partikel nach 1 h

100 % Partikel nach 24 h

50 % Partikel nach 120 h

Das Aufnahmevermögen betrug 135 ml/g an Leitungswasser, 110 ml/g an 0,9 %iger NaCl-Lösung und 85 ml/g an Meerwasser.

Beispiele 3 und 4

Unter gleichen Bedingungen wie in den Beispielen 1 und 2 wurde die Polymerisation a) mit 2.9 g und b) mit 10,0 g Treibmittel 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) durchgeführt. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymergel zerkleinert, bei

120°C getrocknet und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Kaliumacrylat/Acrylamid-Copolymerisat mit poröser Struktur und eingeschlossenen Stickstoffbläschen.

Die abgesiebte Kornfraktion 1000 bis 2000 μm wurde für weitere Untersuchungen verwendet:

a) die mittlere Partikeldichte (getrocknet): 1,40 g/cm³ die mittlere Partikeldichte (gequollen): 0,995 g/cm³ b) die mittlere Partikeldichte (getrocknet): 1,29 g/cm³

die mittlere Partikeldichte (gequollen): 0,99 g/cm³

Schwimmfähigkeit in Leitungswasser: a) 35% Partikel nach 1 h

b) 85% Partikel nach 1 h

b) 82% Partikel nach 1 h

Beispiele 5 und 6

Unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel 3 und 4 wurde die Polymerisation mit dem Unterschied, daß ein Terpolymeriat aus Acrylamid, Acrylsäure und Acrylamido(2-methylpropan)sulfonsäure (AMPS) im Verhältnis 70/28/02 Mol% hergestellt wurde. Als Treibmittel wurde zu der Monomerlösung 5,0 g 4,4'-Azobis(4-cyanovaleniansäure) zugesetzt. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymergel zerkleinert, bei 120°C getrocknet und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Kaliumacrylat/Acrylamid(AMPS-Terpolymerisat mit poröser Struktur und eingeschlossenen Stickstoffbläschen. Zur Feststellung der Reproduzierbarkeit wurde der Ansatz zweimal wiederholt.

Die abgesiebte Kornfraktion 1000 bis 2000 µm wurde für weitere Untersuchungen verwendet:

a) die mittlere Partikeldichte (getrocknet): 1,31 g/cm³ die mittlere Partikeldichte (gequollen): 0,985 g/cm³ b) die mittlere Partikeldichte (getrocknet): 1,33 g/cm³

die mittlere Partikeldichte (gequollen): 0,98 g/cm³

Schwimmfähigkeit in Leitungswasser: a) 80% Partikel nach 1 h

Beispiele 7 und 8

Unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 wurde die Polymerisation a) mit 2.9 g und b) mit 10,0 g Treibmittel 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] dihydrochlorid

durchgeführt. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymergel zerkleinert, bei 120°C getrocknet und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Copolymerisat mit poröser Struktur und eingeschlossenen Stickstoffbläschen.

Die abgesiebte Kornfraktion 1000 bis 2000 μm wurde für weitere Untersuchungen verwendet:

a) die mittlere Partikeldichte (getrocknet): 1,49 g/cm³
die mittlere Partikeldichte (gequollen): 0,995 g/cm³
b) die mittlere Partikeldichte (getrocknet): 1,45 g/cm³
die mittlere Partikeldichte (gequollen): 0,99 g/cm³

Schwimmfähigkeit in Leitungswasser:

a) 45% Partikel nach 1 h

b) 58% Partikel nach 1 h

Beispiele 9 bis 13

Unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 wurde die Polymerisation jeweils mit 2.9 g von folgenden Treibmitteln durchgeführt:

a) 2,2'-Azobis[2-(4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-2-yl)propan] dihydrochlorid,

b) 2,2'-Azobis[2-(5-hydroxy-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)propan] dihydrochlorid,

c) 2,2'-Azobis{2-[1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolin-2-yl]propan} dihydrochlorid und

d)2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid].

Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymergel zerkleinert, bei 120°C getrocknet und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Copolymerisat mit poröser Struktur und eingeschlossenen Stickstoffbläschen.

Die abgesiebte Kornfraktion 1000 bis 2000 μm wurde für weitere Untersuchungen verwendet:

die mittlere Partikeldichte (getrocknet):

a) 1,49 g/cm³
b) 1,54 g/cm³
c) 1,51 g/cm³
d) 1,54 g/cm³
die mittlere Partikeldichte (gequollen):

a) 0,99 g/cm³
b) 0,99 g/cm³
c) 0,995 g/cm³

d) 0,995 g/cm³

Schwimmfähigkeit in Leitungswasser:

a) 62% Partikel nach 1 h
b) 58% Partikel nach 1 h

- c) 45% Partikel nach 1 h
- b) 32% Partikel nach 1 h

Beispiel 14

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 256 g Acrylsäure vorgelegt, mit 335 g Wasser verdünnt und mit 209 g Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Danach wurde in der Monomerlösung 1,8 g Triallylamin gelöst, die Monomerlösung auf 10°C gekühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe der Katalysatorlösungen (0,9 g Natriumperoxidisulfat, 0,2 g Wasserstoffperoxid (35 %ig) und 0,01 g Ascorbinsäure) und 8,8 g 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) als Treibmittel wurde die Polymerisation gestartet. Die Maximaltemperatur von 103°C wurde innerhalb von 7 Mimuten erreicht. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymergel zerkleinert, bei 150°C getrocknet und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Acrylsäure-Homopolymerisat, teilweise als Natriumsalz, mit poröser Struktur, die durch die eingeschlossenen Stickstoffbläschen erreicht wurde.

Die abgesiebte Kornfraktion 850 bis 2000 µm wurde für weitere Untersuchungen verwendet:

die mittlere Partikeldichte (getrocknet): 1,70 g/cm³ die mittlere Partikeldichte (gequollen): 0,99 g/cm³

Schwimmfähigkeit in Leitungswasser: 86 % Partikel nach 1 h

80 % Partikel nach 24 h

Schwimmfähigkeit in 0,9 %iger NaCl-Lösung: 65 % Partikel nach 1 h

Schwimmfähigkeit in Meerwasser: 60 % Partikel nach 1 h

Beispiel 15

Unter sonst gleichen Bedingungen wie im Beispiel 14 wurde die Polymerisation ebenfalls mit 8,8 g Treibmittel 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) durchgeführt, aber im Unterschied zum Beispiel 14 wurde die Acrylsäuremonomerlösung mit 310 g Kalilauge (45 %ig) neutralisiert. Nach der beendeten Polymerisation wurde das Polymergel zerkleinert, bei 150°C getrocknet und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Es entstand ein vernetztes Acrylsäure-Homopolymerisat, teilweise als Kaliumsalz, mit poröser Struktur und eingeschlossenen Stickstoffbläschen.

Die abgesiebte Kornfraktion 850 bis 2000 μm wurde für weitere Untersuchungen verwendet:

die mittlere Partikeldichte (getrocknet):

die mittlere Partikeldichte (gequollen):

Schwimmfähigkeit in Leitungswasser:

Schwimmfähigkeit in 0,9 %iger NaCl-Lösung:

Schwimmfähigkeit in Meerwasser:

1,63 g/cm³

0.97 g/cm³

100% Partikel nach 1 h

96 % Partikel nach 24 h

95 % Partikel nach 1 h

80 % Partikel nach 1 h

Beispiele 16 bis 21

In einem Polymerisationsgefäß wurden 256 g Acrylsäure vorgelegt, mit 335 g Wasser verdünnt und mit 200 g Natronlauge (50 %ig) neutralisiert. Danach wurde in der Monomerlösung 0,77 g Triallylamin gelöst, die Monomerlösung auf 10°C gekühlt, mit Stickstoff ausgeblasen und mit gleichem Katalysatorsystem wie im Beispiel 14 die Polymerisation gestartet. Als Zusatz wurden folgende in der Tabelle 1 aufgeführten Mengen an 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (ABAH) und 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (ABCVS) verwendet. Die Maximaltemperaturen von 100 bis 102°C wurden innerhalb von 7 bis 12 Minuten erreicht. Nach der beendeten Polymerisation wurden die Polymergele zerkleinert, bei 150°C getrocknet und auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Die hergestellten vernetzten Acrylsäure-Homopolymerisate, zum Teil als Natriumsalze, haben eine poröse Struktur, die durch die eingeschlossenen Stickstoffbläschen erreicht wurde. Zum Vergleich wurde noch ein Polymerisat mit nur 0,08 Gew.% ABAH hergestellt, das wegen der kleinen Menge an verwendetem und während der Polymerisation sich vollständig zersetztem ABAH keine poröse Struktur aufweisen konnte.

Die abgesiebten Kornfraktionen 150 bis 850 µm wurden dann zur Bestimmung der Aufnahmegeschwindigkeit und des Aufnahmevermögens nach der Teebeuteltestmethode verwendet:

Die Flüssigkeitsaufnahme von 0,2 g Prüfsubstanz wurde in einem Teebeutel nach 15, 60 und 600 Sekunden gravimetrisch ermittelt. Der Retentionswert wurde nach dem Schleudern in einer Zentrifuge, beispielweise in einer handelsüblichen Wäscheschleuder bei 1400 Upm, ebenfalls gravimetrisch ermittelt und auf 1 g Produkt umgerechnet. Als Prüfflüssigkeit wurde die wäßrige 0,9 %-ige NaCl-Lösung verwendet.

Tabelle 1: Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit und des Absorptionsvermögens von der verwendeten ABAH- oder ABCVS-Zusatzmenge.

	Zusatz	Zusatzmenge	Teebeutel 15 sec	Techeutel 60 sec	Teebeutel Retention
		(Gew.%)	(g/g)	(g/g)	(g/g)
Beispiel 16	АВАН	0,28	10,5	21,1	34,3
Beispiel 17	ABAH	0,58	12,4	25,8	38,8
Beispiel 18	АВАН	1,08	18,2	34,4	40,2
Beispiel 19	ABCVS	0,2	10,2	16,7	32,9
Beispiel 20	ABCVS	0,5	9,7	17,6	36,7
Beispiel 21	ABCVS	1,0	10,1	27,7	41,0
Vergleich	АВАН	0,08	8,1	13,1	33,6

WO 95/17455 PCT/EP94/04221

Patentansprüche:

- 16 -

1. Wasserquellbare, vernetzte, partikelförmige Polymerisate mit poröser Struktur, hohem Absorptionsvermögen und hoher Aufnahmegeschwindigkeit für Wasser und/oder wäßrige Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Struktur durch im Polymerisat dispergierten Stickstoff gebildet wird und die Polymerisatpartikel im trockenen Zustand eine Dichte über 1,0 g/cm³ und im gequollenen Zustand eine Dichte unter 1,0 g/cm³ aufweisen.

- 2. Wasserquelibare, vernetzte, partikelförmige Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatpartikel im gequollenen Zustand eine mittlere Partikeldichte von 0,900 bis 0,999 g/cm³ aufweisen und die Kornverteilung der Partikel in einem Bereich von 0,1 bis 5 mm vorzugsweise von 0,8 bis 3 mm liegt.
- 3. Wasserquelibare, vernetzte, partikelförmige Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus wenigstens einem der folgenden Monomeren: Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidopropansulfonsäure, den Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalzen der vorstehend genannten Säuren sowie aus Acrylamid und Methacrylamid aufgebaut sind.
- 4. Wasserquellbare, vernetzte, partikelförmige Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Copolymere aufgebaut sind aus wenigstens einem der Monomeren nach Anspruch 3 und wenigstens einem der folgenden Monomeren: Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylpyrrolidon, einer wasserlöslichen polymerisationsfähigen Säure und ihrem Salz, insbesondere aus Maleinsäure. Furnarsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, einem hydroxygruppenhaltige Ester einer polymerisationsfähigen Säure, insbesondere aus einem Hydroxyethyl- und Hydroxyeropylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure, einem aminogruppenhaltigen und ammoniumgruppenhaltigen Ester und Amid einer polymersationsfähigen Säure, wie einem Dialkylaminoester, insbesondere einem Dimethyl- und Diethylaminoalkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure sowie ein Trimethyl- und Trimethylammoniumalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und einem entsprechenden Amid und gegebenenfalls anderen, teilweisen in Wasser löslichen Monomeren, bevorzugt Vinylacetat, in Anteilen bis zu 20 Gew.%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.%, bezogen auf die gesamte Monomerenmenge und aus mindestens einem vernetzend wirkenden di- oder polyfunktionellen Monomeren und gegebenenfalls ein Pfropfpo-

lymerisat der genannten Monomeren mit Oligosacchariden und/oder Polysacchariden und/oder Polyvinylalkohol sind.

- 5. Wasserquelibare, vernetzte, partikelförmige Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren, wasserlöslichen Monomeren und zu 0 bis 20 Gew.-% aus in Wasser nur teilweise löslichen oder unlöslichen Monomeren aufgebaut sind.
- 6. Wasserquelibare, vernetzte, partikelförmige Polymerisate nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als in Wasser nur teilweise lösliche bzw. in Wasser unslösliche Monomere aus Vinylacetat, Ester der Acryl- und/oder der Methacrylsäure mit C₁ bis C₁₀-Alkoholen, Styrol und/oder alkylierten Styrole aufgebaut sind.
- Verfahren zur Herstellung von wasserquellbaren, vernetzten, partikelförmigen Polymerisaten mit poröser Struktur und hoher Aufnahmegeschwindigkeit für Wasser und/oder wäßrige Flüssigkeiten durch Polymerisation von wasserlöslichen Monomeren und gegebenenfalls nur teilweise wasserlöslichen bzw. wasserunlöslichen Monomeren in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Monomerenmenge, in Gegenwart wenigstens eines vernetzend wirkenden di- oder polyfunktionellen Monomeren sowie gegebenenfalls Oligo- und/oder Polysacchariden und/oder Polyvinylalkohol als Pfropfgrundlage, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Monomerenlösung als Polymerisationsinitiator und Treibmittel eine oder mehrere Azoverbindungen enthält, die eine Halbwertswertzeit von wenigstens 10 Stunden bei einer Temperatur von 30 bis 120°C besitzen, wobei die Konzentration des Polymerisationsinitiators und Treibmittels, bezogen auf die gesamte Monomerenlösung, 0,1 bis 5,0 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 2,0 Gew.%, beträgt und das Polymerisatgel zerkleinert und bei 100 bis 240°C, vorzugsweise bei 120 bis 180°C, getrocknet, anschließend gemahlen und das Polymerisatpulver durch Sieben klassifiziert wird.
- 8. Verfahren zur Herstellung von wasserquellbaren, vernetzten, partikelförmigen Polymerisaten nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsinitiator und Treibmittel 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin) dihydrochlorid, 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) oder 2,2'-Azobis[2-(4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-2-yl)propan] dihydrochlorid alleine oder im Gemisch mit anderen Azoverbindungen verwendet werden.

- Verfahren zur Herstellung von wasserquellbaren, vernetzten, partikelförmigen Polymerisaten nach den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation so geführt wird, daß im Polymergel eine Temperatur von wenigstens 100°C, vorzugsweise von 110 bis 120°C, erreicht wird.
- 10. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 6 in Erzeugnissen zur Absorption und/oder Retention von Wasser und/oder wäßrigen Flüssigkeiten, insbesondere von Körperflüssigkeiten, wie Urin oder Blut, bevorzugt in absorbierenden Wegwerferzeugnissen für hygienische Zwecke, wie Babywindeln, Inkontinenzartikeln, Damenbinden und Tampons, sowie für Zwecke im medizinischen Bereich.
- 11. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur Absorption und/oder Retention von Wasser und/oder einer wäßrigen Flüssigkeit, die mindestens einen Wirkstoff enthält und zur nachfolgenden Abgabe von Wasser und/oder einer Wirkstofflösung an ein umgebendes Medium, wobei als Wirkstoffe Dünge- und Pflanzenschutzmittel, mikrobizide Wirkstoffe, Herbizide, Insektizide, Nematozide, pharmazeutischen und kosmetische Wirkstoffe, Farb-, Leucht- und Duftstoffe verwendet werden.
- 12. Verwendung der Polymerisate nach Anspruch 11 zur Abgabe von Düngemitteln oder Pflanzenschutzmitteln an Böden oder Gewässer für Pflanzenkulturen.
- 13. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur Abgabe von Insektiziden zur Insektenbekämpfung, insbesondere von Mückenlarven auf großen Wasserflächen.
- 14. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 6 in Absorbermaterialien dadurch gekennzeichnet, daß die Absorbermaterialien mechanisch zerkleinert und in Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten gegeben werden und die Polymerpartikel im gequollenen Zustand abgetrennt werden.

. 🔆

. . .

٠, ^١.

ははな事を含めたは

			PCT/EP 94/	
A. CLASS	ipication of subject matter C08J9/10 //A61L15/00, C08F22	20/06.C09K17/00		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national	elegification and IDC		
	S SEARCHED	CHARLES OF THE 11-C		
	documentation searched (classification system followed by class	sification symbols)		
IPC 6	C08J		• •	
-			almdad in the fields are	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent	dist then documents are it	connect in the neign ses	rened
		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		
Electronic	lata base consulted during the international search (name of da	ta base and, where practice	, search terms used) .	
		•		
		<u> </u>		
	TENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	·		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of	the relevant passages		Relevant to c
V	AT,B,391 321 (CHEMIE LINZ G. M	D U \ 1E ·		7
	March 1990	i. b. n.) 19		
	cited in the application			
A	see example 1			1-6,8-1
	cited in the application see claims			
Y	DATABASE WPI			7
	Week 8816, 11 March 1988	don CD:		
	Derwent Publications Ltd., Lon AN 88-108469	don, GB;		
	'Manufacturing resin having hi	ah water		
	absorbing property.			j kasi
	& JP,A,63 056 511 (DSAKA YUKIK	GAKU K.) 11		
	March 1988 see abstract			
		· -		<u> </u>
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed in	annex.
11 1	egories of cited documents:			
<u> </u>		"I" later accument of	chlished after the intern	the application by
* Special car	ent delining the general state of the art which is not	or priority date a		s à moien àmit me
* Special car *A* documents	ant defining the general state of the art which is not cred to be of particular relevance	or priority date a cited to understa- invention	nd the principle or the	
* Special car *A* documents	cred to be of particular relevance document but published on or after the international	or priority date a cited to understa- invention "X" document of part cannot be consid	nd the principle or theo icular relevance; the cla ared novel or cannot b	e considered to
*Special car *A* documents of the consider of the cartier of the	cred to be of particular relevance document but published on or after the international	or priority date a cited to understand invention "X" document of part cannot be consided involve an invention	nd the principle or the feular relevance; the cla ared novel or cannot b ive step when the docu	e considered to ment is taken alor
A document consider the consider the consider the consider the consider the consider the consideration that the	ared to be of particular relevance document but published on or after the international late not which may throw doubts on priority daim(s) or is cited to catablish the publication date of another n or other special reason (as specified)	or priority date a cited to understand invention "X" document of part cannot be consided involve an invention "Y" document of part cannot be consided.	nd the principle or the cular relevance; the cli- stred novel or cannot b- ive step when the docu- icular relevance; the cli- ered to involve an inve-	e considered to ment is taken alor simed invention ntive step when th
* Special est A* docume conside B* earlier filing L* docume which citation O' docume other other	cred to be of particular relevance clocument but published on or after the international late not which may throw doubts on priority daim(s) or is cited to establish the publication date of another is or other special reason (as specified) and referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	or priority date a cited to understant invention "X" document of part cannot be consided involve an invent document of part cannot be consided document is com- ments, such com-	nd the principle or the cular relevance; the cli- ared novel or example ive step when the docu- icular relevance; the cli-	e considered to ment is taken alor simed invention ntive step when the e other such docu-
* Special est 'A' docume conside 'B' earlier filing c 'L' docume which citation 'O' docume 'ther n	cred to be of particular relevance clocument but published on or after the international late cut which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to catabilish the publication date of another of or other special reason (as specified) cut referring to an oral disclosure, use, exhibition or	or priority date a cited to understas invention "X" document of part cannot be consid involve an invent document of part document of part ments, such coming the consideration of the art.	and the principle or the clienter relevance; the cliented novel or cannot be live step when the document or the clienter relevance; the cliented with one or more thined with one or more than the clienter of	e considered to ment is taken alor simed invention nitive step when the e other such docu- to a person skilled
* Special east 'A' docume conside 'E' eastler of filing 'L' docume which citation 'O' docume 'O' docume ister to	cred to be of particular relevance clocument but published on or after the international late int which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another is cited to establish the publication date of another is cited to establish the publication date of another interferring to an oral disclosure, use, exhibition or means int published prior to the international filling date but	or priority date a cited to understas invention "X" document of part cannot be consid involve an invent document of part document is comment in comments, such comments, such comments and document member at. "&" document member at. "&" document member at.	and the principle or the clearer relevance; the cleared novel or cannot be treed novel or cannot be treed novel or cannot be treed to involve an investing of the cannot be treed to involve an investing obvious or of the same patent is of the international seam	e considered to ment is taken alor simed invention naive stop when the cother such docu- to a person skilled mily
* Special eat 'A' docume conside 'E' earlier filing c 'L' docume which citation 'O' docume other n 'P' docume later th	cred to be of particular relevance chocument but published on or after the international late ant which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to catabilish the publication date of another or other special reason (as specified) ant referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ant published prior to the international filing date but an the priority date claimed actual completion of the international search	or priority date a cited to understas invention "X" document of part cannot be consid involve an invent document of part document is comment in comments, such comments, such comments and document member at. "&" document member at. "&" document member at.	and the principle or the icular relevance; the cla gred novel or cannot be give step when the doon icular relevance; the cla gred to involve an inve- bined with one or more mination being obvious or of the same patent fa	e considered to ment is taken alor simed invention naive stop when the cother such docu- to a person skilled mily
* Special eat 'A' docume conside 'E' earlier filing c 'L' docume which citation 'O' docume other n 'P' docume later th	cred to be of particular relevance clocument but published on or after the international late ant which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another is cited to establish the publication date of another is or other special reason (as specified) ant referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ant published prior to the international filing date but an the priority date claimed	or priority date a cited to understas invention "X" document of part cannot be consid involve an invent document of part document is comment in comments, such comments, such comments and document member at. "&" document member at. "&" document member at.	and the principle or the clearer relevance; the cleared novel or cannot be treed novel or cannot be treed novel or cannot be treed to involve an investing of the cannot be treed to involve an investing obvious or of the same patent is of the international seam	e considered to ment is taken alor simed invention naive stop when the cother such docu- to a person skilled mily
* Special est *A* docume conside *B* earlier est filing c *L* docume which citation *O* docume other *P* docume ister the Date of the 10	cred to be of particular relevance chocument but published on or after the international late into which may throw doubts on priority daim(s) or is cited to catalish the publication date of another or other special reason (as specified) and referring to an oral disclosure, use, exhibition or means the priority date of the international filing date but an the priority date claimed sectual completion of the international search DAP 11 1995 mailing address of the ISA	or priority date a cited to understas invention "X" document of part cannot be consid involve an invent document of part document is comment in comments, such comments, such comments and document member at. "&" document member at. "&" document member at.	and the principle or the clearer relevance; the cleared novel or cannot be seen as the document of the control of the clearer of the clearer of the clearer of the clearer of the same patent for the clearer of the same patent for the international seare 05, 95	e considered to ment is taken alor simed invention naive stop when the e other such docu- to a person skiller mily
* Special est *A* docume conside *B* earlier est filing c *L* docume which citation *O* docume other *P* docume ister the Date of the 10	cred to be of particular relevance document but published on or after the international late int which may throw doubts on priority daim(s) or is cited to citabilish the publication date of another in or other special reason (as specified) and referring to an oral disclosure, use, exhibition or means the priority date claimed actual completion of the international filing date but an the priority date claimed actual completion of the international search O April 1995 sailing address of the ISA Ruropean Patent Office, P.B. 5818 Patentian 2 NL - 2280 HV Rijswijk	or priority date a cited to understas invention "X" document of part cannot be consid involve an invent document of part document of part cannot be consid document is comment, such comment in the art. "2" document membe	and the principle or the clearer relevance; the cleared novel or cannot be seen as the document of the control of the clearer of the clearer of the clearer of the clearer of the same patent for the clearer of the same patent for the international seare 05, 95	e considered to ment is taken alon simed invention naive stop when the e other such docu- to a person skilled mily
* Special est *A* docume conside *B* earlier est filing c *L* docume which citation *O* docume other *P* docume ister the Date of the 10	cred to be of particular relevance chocument but published on or after the international late mit which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to catabilish the publication date of another of other special reason (as specified) ant referring to an oral direlosure, use, exhibition or means ant published prior to the international filling date but an the priority date claimed actual completion of the international search O April 1995 sailing address of the ISA Buropean Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	or priority date a cited to understas invention "X" document of part cannot be consid involve an invent document of part document of part cannot be consid document is comment, such comment in the art. "2" document membe	icular relevance; the cleared novel or cannot be ared novel or cannot be ared novel or cannot be ared to involve an investment with one or more bination being obvious or of the same patent fafths international sear Q5, 95	e considered to ment is taken alon simed invention naive stop when the e other such docu- to a person skilled mily
* Special est *A* docume conside *B* earlier filling c *I.* docume which citation *O* docume other m *P* docume later th Date of the	cred to be of particular relevance chocument but published on or after the international late int which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to citabilish the publication date of another is or other special reason (as specified) int referring to an oral disclosure, use, exhibition or means int published prior to the international filling date but an the priority date claimed actual completion of the international search D April 1995 mailing address of the ISA Buropean Patent Office, P.B. 3818 Patentian 2 NL - 2280 HV Rijswijk Td. (+31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl,	or priority date a cited to understas invention "X" document of part cannot be considered invention "Y" document of part document of part document is comment as comments, such comments and such comments	icular relevance; the cleared novel or cannot be ared novel or cannot be ared novel or cannot be ared to involve an investment with one or more bination being obvious or of the same patent fafths international sear Q5, 95	e considered to ment is taken alor simed invention naive stop when the e other such docu- to a person skiller mily
* Special est *A* docume conside *B* earlier filling c *I.* docume which citation *O* docume other m *P* docume later th Date of the	cred to be of particular relevance chocument but published on or after the international late content that published on or after the international late of another to credet to catalish the publication date of another to or other special reason (as specified) and referring to an oral disclosure, use, exhibition or means to the priority date claimed actual completion of the international filing date but an the priority date claimed actual completion of the international search D April 1995 asiling address of the IBA Buropean Patent Office, P.B. 5818 Patentian 2 NL - 2280 HV Rijswijk Td. (+31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	or priority date a cited to understas invention "X" document of part cannot be considered invention "Y" document of part document of part document is comment in comments, such comments and such comments	icular relevance; the cleared novel or cannot be ared novel or cannot be ared novel or cannot be ared to involve an investment with one or more bination being obvious or of the same patent fafths international sear Q5, 95	e considered to ment is taken alor simed invention naive stop when the cother such docu- to a person skiller mily

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte mal Application No PCT/EP 94/04221

Patent document cited in search report Patent family member(s) Publication date Publication date AT-B-391321 25-09-90 NONE

	Inte. males Aktenzeichen PCT/EP 94/04221
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08J9/10 //A61L15/00, C08F220/0	6.C09K17/00
Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Ki	
B. RECHERCHIERTE GEBIFTE	assuration und der LPK
Recherchierter Mindestprüßtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	ple)
IPK 6 COSJ	
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit dieze unter die recherchierten Gebiete fallen
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Ne	ame der Detenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.
Y AT,B,391 321 (CHEMIE LINZ G. M. B.	. H.) 15.
März 1990 in der Anmeldung erwähnt	
A siehe Beispiel 1	1-6,8-14
in der Anmeldung erwähnt	
siehe Ansprüche	
Y DATABASE WPI	
	1
Week 8816. 11. Marz 1988	
Week 8816, 11. März 1988 Derwent Publications Ltd., London,	, GB ;
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469	
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 Manufacturing resin having high v	
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469	water
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high v absorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKU März 1988	water
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 Manufacturing resin having high vabsorbing property. & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKU	water
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high v absorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKU März 1988	water
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high v absorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKU März 1988	water
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high v absorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKU März 1988	water
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high v absorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	water J K.) 11.
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high v absorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKU März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	Water J K.) 11. X Siche Anhang Patentiamilie
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high vabsorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld Czu entnehmen.' Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "TA Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	X Siche Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelded oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high vabsorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "T'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedautsam anzusehen ist B' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	X Siche Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelded oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern mur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzige oder der ihr zugrundeliegen.
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high vabsorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Berondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "T" 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedruttam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch ersit am oder nach dem internationalen Ammeldedatum veröffentlicht worden ist	X Siche Anhang Patentfamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelded oder dem Prioritätedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldediung nicht kollidiert, sondern mur sum Veratändnis des der Briindung augrundellegendem Prinzips oder der ihr sugrundellegen Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfi
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high vabsorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld Czuentnehmen Berondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedrutnam anzuschen ist "B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Ammeldedstum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweisfelhaft erschen zu leisten, oder durch die des Veröffentlichungsdatum einer	X Siche Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelded oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern mur zum Verntindmis des der Briindung zugrundellegenden Prinzipe oder der ihr zugrundellegen ist (* Veröffentlichung zugrundellegen ist (* Veröffentlichung micht als neu oder an erfinderingen Tälligheit bezuhend betrachtet werden.
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high vabsorbing property.' & JP, A, 63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Forteetzung von Peld C suenthemen Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "T 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, sber nicht als besonders bedrutsam anzusehen ist Be älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmedidektum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	X Siehe Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelded oder dem Priorititedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur aum Verständins des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipe oder der ihr zugrundeliegen Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Brit kann allein aufgrund diesen Veröffentlichung nicht als neu oder au erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Brit kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high wabsorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld Czuenmehmen Berondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeunkam anzusehen ist "Bitteres Dobument, das jedoch erit am oder nach dem internationalen Ammeldedstum veröffentlicht worden ist "L' Veröffentlichung, die geeighet ist, einem Prioritätzanspruch zweifelhaft erschenen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer antieren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichungsdatum einer soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O' Veröffentlichung, die einh auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	X Siehe Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Annuelded oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Annueldung nicht kollicitert, sondern mur zum Verstindinis des der Britindung zugrundeliegenden Prinzipe oder der ihr zugrundeliegen Theorie angegeben ist Veröffentlichung nicht als neu oder au er finderischer Tätigheit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung won besonderer Bedentung die beanspruchte Brit kann nicht als auf erfinderischer Tätigheit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung won besonderer Bedentung die beanspruchte Brit kann nicht als auf erfinderischer Tätigheit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander Veröffentlichung mit dieser Netzendaug gebracht wird
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high vabsorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld Czuentnehmen Berondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A' Veröffentlichung, die dem allgemeinen Stund der Technik definiert, aber nicht als besonders bedrutsam anzuschen ist." "Bitteres Dohument, das jedoch erit am oder nach dem internationalen Ammeldedstum veröffentlicht worden ist." "U Veröffentlichung, die geeignet ist, einem Prioritätzanspruch zweifelhaft erscheinen zu laszen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genennten Veröffentlichung belegt werden zugerlührt) "O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	X Siche Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelded oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldedlung nicht kollidiert, eondern mur zum Verständinst des der Britindung zugrundeliegendem Prinzipe oder der ihr zugrundeliegen Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beauspruchte Brit kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder au erfinderischer Tätigdeit beruhend betrachtet werden. Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beauspruchte Brit kann nicht als auf erfinderischer Tätigdeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high vabsorbing property.' & JP, A, 63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung 'Bezondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "TA Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als bezonders bedrutsam anzuschen ist." 'E' diteres Dokument, das jedoch erit am oder nach dem internationalen Ammeldedatum veröffentlicht worden ist. 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lässen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genonsten Veröffentlichung belegt werden veröffentlichung die zusgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenharung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vorden internationalen Anmeldedatum, aber nach	X Siehe Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedt oder dem Priorititedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verstindmis des der Erfindung zugrundeliegendem Prinzipe oder der ihr zugrundeliegen Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung sich bezuspruchte Erfindenischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung wich als neu oder an erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung wit besonderer Bedeutung die bezuspruchte Erfikann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 Manufacturing resin having high vabsorbing property. & JP, A, 63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Forteetung von Feld C zu enthehmen Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Amneldedatum veröffentlich worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einem Prioritätzanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Reaherschenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden vangeführ! "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mindiliche Offenbarung, eine Benntzung, eine Ausstellung oder andere Malmahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die sich auf eine mindiliche Offenbarung, eine Remtzung, eine Ausstellung oder andere Malmahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätzdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	X Siche Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelded oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldedlung nicht kollidiert, eondern mur zum Verständins des der Britindung zugrundeliegenden Prinzipe oder der ihr zugrundeliegen Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beauspruchte Erfikann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder au erfinderischer Tätigdeit beruhend betrachtet werden. Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beauspruchte Erfikann nicht als suf erfinderischer Tätigdeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander Veröffentlichungen dieser Kategome in Verbindung gebracht wird diese Verbindung für einen Pachmann naheliegend ist Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfanzlie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 Manufacturing resin having high vabsorbing property. & JP, A, 63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Forteetung von Feld C zu ennehmen Berondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "T" A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedrutsam anzusehen ist B' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Ammeldedatum veröffentlich worden ist L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätisanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Reaherchenbericht genennten Veröffentlichung belegt werden zusgeführ) O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Berntzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Berntzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	X Siche Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Annadded oder dem Prioritätedatum veröffentlicht worden ist und mit der Annaddung nicht kollidert, sondem nur aum verstindinis des der Britindung augrundeliegenden Prinzips oder der ihr augrundeliegen Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedentung, die beauspruchte Brit kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder au erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung von besonderer Bedentung; die beauspruchte Brit kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander Veröffentlichungen dieser Kategome in Vertindung gebracht wird diese Verbindung für einem Fachmann naheliegend ist Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high wabsorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Berondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutnam anzuschen ist "B' ältere Dobument, das jedoch erit am oder nach dem internationalen Anmeldedstum veröffentlicht wurden ist "L' Veröffentlichung, die geeigste ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erschenen zu lassen, oder durch die des Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genennten Veröffentlichung belegt werden zusgeführ? "O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherchenbehörde	X Siche Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelded oder dem Prioritätedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, eondern mur zum Verständins des der Britindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegen Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beauspruchte Britkann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder au erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beauspruchte Britkann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander Veröffentlichungen dieser Kategome in Verbindung gebracht wird diese Verbindung für einen Pachmann naheliegend ist Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentiamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high vabsorbing property.' & JP, A, 63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung 'Berondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stund der Technik definiert, aber nicht als besonders bedrutsam anzuschen ist 'E' älteres Dolument, das jedoch erit am oder nach dem internationalen Ammeldedstum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die gerignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen su lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Reoberchenbericht genonsten Veröffentlichung belegt werden voll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sinh auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedshum, aber nach dem beanspruchen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. April 1995 Name und Postansschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	X Siche Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelded oder dem Priorititedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern mur zum Verständins des der Britindung zugrundeliegendem Prinzipe oder der ihr zugrundeliegen Theorie engegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beauspruchte Brit kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder au erfinderischer Taligheit berühend betrachtet werden. Veröffentlichung von besonderer Beseutung, die beauspruchte Brit kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden. Veröffentlichung von besonderer Beseutung, die beauspruchte Brit kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird diese Verbindung für einen Packmann naheliegend ist ist Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 0 3. 05. 95
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high vabsorbing property.' & JP, A, 63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung 'Berondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "TA' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist." 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Ammeldedatum veröffentlicht wurden ist. 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhaft erscheinen au laszen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genonsten Veröffentlichung belegt werden vallen im Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "Veröffentlichung, die vordem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. April 1995 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	X Siche Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedt oder dem Priorititedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern mur zum Verständnis des der Britindung zugrundeliegendem Prinzips oder der ihr zugrundeliegen Theorie engegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedentung die beauspruchte Erfikann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder an erfindeischer Täufget berunden betrachtet werden. Veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beauspruchte Erfikann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander Veröffentlichungen dieser Kategonie in Verbindung gebracht wird diese Verbindung für einen Pachmann anheliegen ist Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberrichts 0 3. 05. 95
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high wabsorbing property.' & JP, A, 63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung 'Berondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "To veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. B' älteres Dohument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Ammeldedatum veröffentlicht wurden ist. L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einem Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer andaren im Recherchenbericht genansten Veröffentlichung belegt werden zul oder die aus einem anderen besonderen Grund angrechen ist (wie zusgeführt) 'O' veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenharung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht P Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenharung, den Bemutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Dahum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. April 1995 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Burophisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Facc (+31-70) 340-3016	X Siehe Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedt oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern mar zum Verständnis des der Brindung zugrundeltegenden Prinzips oder der ihr zugrundeltegen Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedentung die beauspruchte Brit kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder au erfinderischer Tätigheit beruhend betrachtet werden. Veröffentlichung von besonderer Bedentung die beauspruchte Brit kann nicht als auf erfinderischer Tätigheit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander Veröffentlichungn dieser Kangone in Vertindung gebracht wird diese Verbindung für einem Pachmann nahellegend ist Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 0 3. 05. 95 Bewollmächtigter Bediensteter
Derwent Publications Ltd., London, AN 88-108469 'Manufacturing resin having high wabsorbing property.' & JP,A,63 056 511 (OSAKA YUKIKGAKI März 1988 siehe Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Berondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "T 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutnam anzuschen ist Bitres Dobument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Ammeldedstum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu laszen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anteren im Recherchenbericht genennten Veröffentlichung belegt werden zoll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sinh auf eine mündliche Offenharung, eine Bemutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedanim, aber nach dem beanspruchten Prioritätisdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamn, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL 2220 HV Rijswijk Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	X Siehe Anhang Patentiamilie Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedt oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern mar zum Verständnis des der Brindung zugrundeltegenden Prinzips oder der ihr zugrundeltegen Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedentung die beauspruchte Brit kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder au erfinderischer Tätigheit beruhend betrachtet werden. Veröffentlichung von besonderer Bedentung die beauspruchte Brit kann nicht als auf erfinderischer Tätigheit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren ander Veröffentlichungn dieser Kangone in Vertindung gebracht wird diese Verbindung für einem Pachmann nahellegend ist Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 0 3. 05. 95 Bewollmächtigter Bediensteter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

PCT/EP 94/04221

Datum der Veröffentlichung Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Mitglied(er) der Patentfamilie Datum der Veröffentlichung AT-B-391321 25-09-90 **KEINE**

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:	
☐ BLACK BORDERS	
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES	
☐ FADED TEXT OR DRAWING	
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES	
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS	
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER: _____

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.